



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 59004659 A

(43) Date of publication of application: 11.01.84

(51) Int. Cl.

C09D 3/82

// C08L 83/10

(21) Application number: 57113688

(22) Date of filing: 30.06.82

(71) Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72) Inventor: ITO KUNIO
YAMAMOTO YASUSHI
AOKI HISASHI

(54) SILICONE COATING AGENT

water repellency, material for ink, etc.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

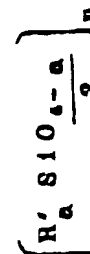
PURPOSE: The titled coating agent curable well by ultraviolet rays, providing paper, etc. with improved releasability, and water repellency, containing a copolymer consisting of a specific linear diorganosiloxane block and an organopolysiloxane block as main component.

CONSTITUTION: For example, (A) a linear diorganosiloxane block shown by the formula I $[R_2SiO]_m$ (R is H, 1W4C alkyl, aryl, fluorine atom-substituted alkyl; m²5) is copolymerized with (B) an organo-polysiloxane block shown by the formula II (R' is R, -OR, aliphatic unsaturated bond-containing organic group, or mercapto-containing organic group; a=1W3; n²2), having three or more functional groups selected from aliphatic unsaturated bond-containing organic group and mercapto group-substituted organic group to give an organopolysiloxane copolymer, and this copolymer is used as a main component to give the desired coating agent.

USE: Release paper, additive for paint, material for coil coating, treatment for fiber product, coating for

I

II



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-4659

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 3/82
// C 08 L 83/10

識別記号

庁内整理番号
6516-4 J
7016-4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ シリコン系コーティング剤

化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

⑯ 特 願 昭57-113688

⑰ 発 明 者 青木寿

⑱ 出 願 昭57(1982)6月30日

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 伊藤邦雄

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

㉑ 発 明 者 山本靖

㉒ 代 理 人 弁理士 山本亮一

安中市磯部2丁目13番1号信越

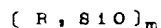
明 細 書

1. 発明の名称

シリコン系コーティング剤

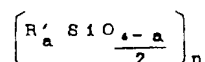
2. 特許請求の範囲

1. 式



(ここにRは水素原子、O、～、のアルキル基、
アリール基またはふつ素原子置換アルキル基で
ある。m ≥ 5) で示される線状シオルガノシロ
キサンブロックと

式



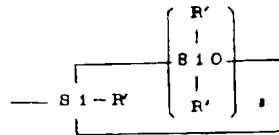
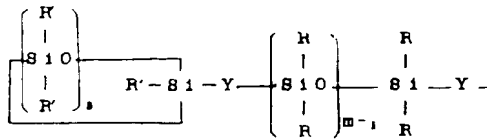
(ここにR'はR、-OR、脂肪族不飽和結合含有
有機基、メルカプト基含有有機基である。

a = 1 ~ 3, n ≥ 2) で示され、脂肪族不飽和
結合含有有機基およびメルカプト基置換有機基

から選択される官能基を少なくとも2個有するオ
ルガノポリシロキサンプロックとからなるオル
ガノポリシロキサン共重合体を主成分としてな
るシリコン系コーティング剤。

2. 分子中に脂肪族不飽和結合含有有機基および
メルカプト基置換有機基から選択される官能基
を少なくとも2個有する(但し、この官能基につ
いては、オルガノポリシロキサン共重合体中の
官能基が脂肪族不飽和結合含有有機基単独の場
合はメルカプト基置換有機基であり、メルカプ
ト基置換有機基単独の場合は脂肪族不飽和結
合含有有機基である) 有機化合物を必要に応じて
添加してなる特許請求の範囲第1項に記載の
シリコン系コーティング剤。

3. オルガノポリシロキサンプロック共重合体が
式



(ここに R、R' および n は上記と同じ、Y は -O-、-CH₂CH₂- または -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂OH₂- である)

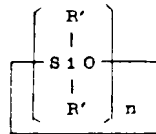
で示されるオルガノポリシロキサンプロック共重合体である特許請求の範囲第1項に記載のシリコン系コーティング剤。

4. オルガノポリシロキサンプロック共重合体が式

で示されるオルガノポリシロキサンプロック共重合体である特許請求の範囲第1項に記載のシリコン系コーティング剤

6. 有機化合物が

式

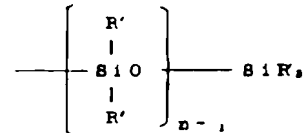
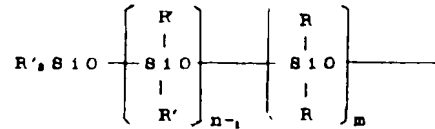


(ここに R' および n は上記と同じ) で示されるシオルガノポリシロキサン環状体である特許請求の範囲第2項に記載のシリコン系コーティング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線、電子線、X線などの放射線によって硬化するオルガノポリシロキサン組成物に関する。

特に紫外線によって空気中でも良好な表面硬化性を有し、紙およびプラスチックフィルムに



(ここに R、R'、m および n は上記と同じ)

で示される線状ブロック共重合体である特許請求の範囲第1項に記載のシリコン系コーティング剤。

5. オルガノポリシロキサンプロック共重合体が、式 (R₃SiO)_m (ここに R および m は前記と同じ) で示される線状シオルガノシロキサンプロックと、式 (R'_aSiO_{4-a})_n (ここに R' および a は前記と同じ) で示されるオルガノシロキサンプロックとの繰り返しからなるマルチプロ

デュースな膜型性、撥水性を付与することができるオルガノポリシロキサン系のコーティング剤を提供しようとするものである。

従来、放射線によって極めて短時間に硬化皮膜を形成するコーティング組成物としては、既に米国特許第4070526号などに開示されている。これに記載の組成物は、式

HS—(OH)₂—(L) (L は 1~4) で表わされるメルカプト基置換アルキル基を含有するシオルガノポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサンおよびビニル系モノマーからなり、公知の架橋反応機構により硬化するものである。このコーティング組成物は確かに紫外線によって一見良好に硬化して、紙、プラスチックフィルム等に優れた膜型性を付与することができるのであるが、例えば 1㎡ 当り、1g 以下の塗布量のように極めて薄い皮膜を空気中で硬化せしめようとする場合には重大な欠陥を有する。

即ち、皮膜の最外表面は酸腐による損害を受け、完全硬化を行うことができず、従つてこれに張り合わせた粘着剤（接着剤）を容易に剝離することはできても、表面の未硬化オルガノポリシロキサンが接着剤表面に移行し、その接着力を著しく低下せしめるために、ラベル、テープなどのセパレーターとしては使用することができないのである。このような事実は、硬化シリコン面にプラスチックフィルムを圧着して放置後、その接触面が移行したオルガノポリシロキサンによつて塗着不能となることによつても確認される。

要するに、優れた加工性と離型性を有しながら、今日までこのような紫外線硬化型コーティング剤が、いわゆるセパレーターとして実用化されていないのは、前述したような表面硬化性が不完全なためと推測される。他方、減圧あるいは不活性ガス雰囲気下では、最外表面まで完

全に硬化させることが可能とも考えられるが、装置、設備上の対策は容易でなく、現実に実用性に乏しいと言わざるを得ない。

本発明者等は、コーティング剤における表面硬化性の劣性を改良するため、鋭意研究を重ねた結果、空気中での硬化でも殆んど移行性を示さない表面硬化性に優れ、しかも良好な離型性を示す組成物を見出し、本発明を完成するに至つたものである。

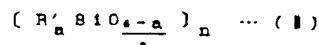
即ち、本発明は

(I) 式



(ここにRは水素原子または $O_1\sim$ のアルキル基、アリール基もしくはふつ炭原子置換アルキル基である。 $m \geq 5$)で示される線状シオルガノシロキサンプロツクと

式



重合体である。

式(II)中、Rは水素原子、 $O_1\sim$ のアルキル基、アリール基、またはふつ炭原子置換アルキル基を要し、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、トシル基、キシリル基、フルオロメチル基、フルオロエチル基、フルオロプロピル基等をあげることができる。 m は5以上の正の整数である。

また式(II)中、 R' はR、 $-OR$ 、脂肪族不飽和結合含有有機基またはメルカプト基置換有機基を要し、この $-OR$ 、脂肪族不飽和結合含有有機基およびメルカプト基置換有機基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、ビニル基、アリル基、メルカプトエチル基、メルカプトプロピル基等をあげることができる。

a は1~3の正数であり、 n は2以上の正の整数である。この式(II)で示されるオルガノシロキ

(ここに R' はR、 $-OR$ 、脂肪族不飽和結合含有有機基、メルカプト基置換有機基である。 $a=1\sim 3$ 、 $n \geq 2$)で示され、脂肪族不飽和結合含有有機基およびメルカプト基置換有機基から選択される官能基を、少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンプロツクとからなるオルガノポリシロキサン共重合体を主成分としてなるシリコン系コーティング剤に関する。

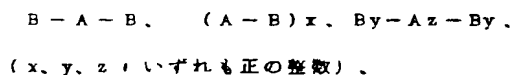
つぎに、本発明に係るシリコン系コーティング剤について詳細に説明する。

まず、本発明のコーティング剤において主成分とされるオルガノポリシロキサン共重合体は官能基を含有しない上記した式(I)で示される線状プロツク（以下、このプロツクをAで表わす）と官能基を含有する（多量（高密度）に）上記した式(II)で示されるプロツク（以下、このプロツクをBで表わす）とからなるプロツク共

サンブロックはその分子中に脂肪族不飽和結合含有有機基およびメルカプト基置換有機基から選択される基を3個以上有することが必須とされる。

このブロック共重合体の分子構造は、直鎖状あるいは分枝鎖状のいずれであつてもよく、また上記したブロックAとブロックBとの結合については特に制限はなくシロキサン結合、シルエチレン結合、チオアルキレン結合等のいずれであつてもよい。

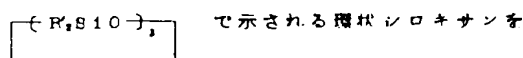
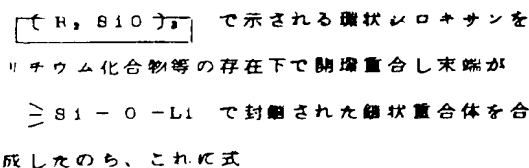
該ブロック共重合体としては、例えばブロックAとブロックBとが下記に示すような態様で結合した共重合体をあげることができる。



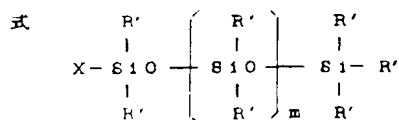
キサンを使用する方法、あるいは分子鎖両末端に水酸基を有するジオルガノポリシロキサンと加水分解性レランもしくはシロキサンとを共加水分解する方法をあげることができる。

但し、以下の記載において、R、R'、a、mおよびnはすべて上記と同じ意味を要す。

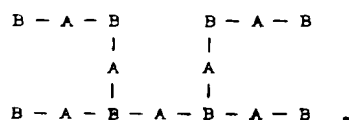
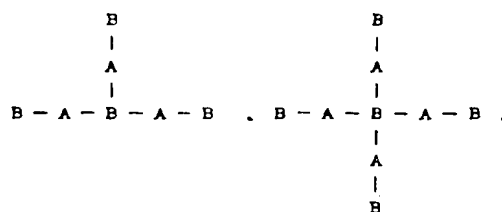
上記した第1の方法としては、例えば式



添加して更に鎖長延長するか或いは、



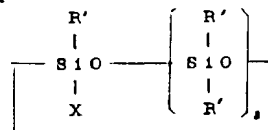
(X: ハロゲン原子) で示される分子鎖の一方が



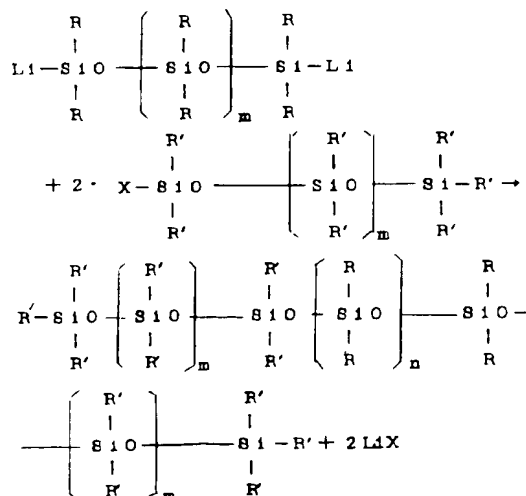
なお、本発明においては、このブロック共重合体はその分子鎖末端が官能基含有シロキサン単位で封鎖されているものが好適である。

このようなオルガノポリシロキサンプロック共重合体は種々の方法により合成することができ、代表的な方法としては例えば(1)始発原料として、環状シロキサンを使用する方法、(2)始発原料として分子鎖両末端に官能基を有するジオルガノポリシロ

ハロゲン原子で封鎖されたポリシロキサンもしくは式、

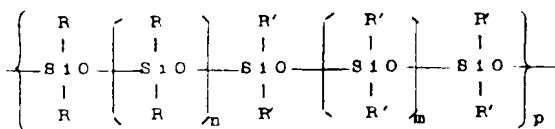
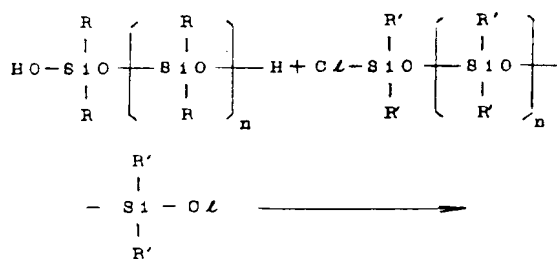
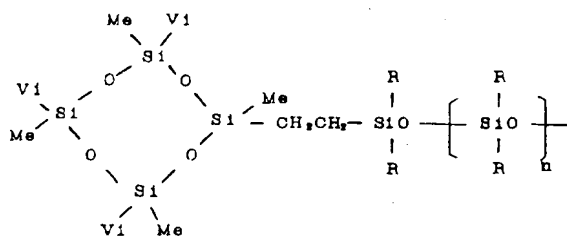
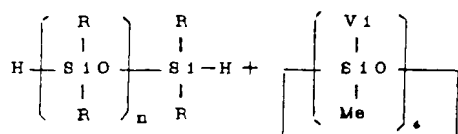


で示される環状シロキサンを用いて、中和する方法をあげることができる。



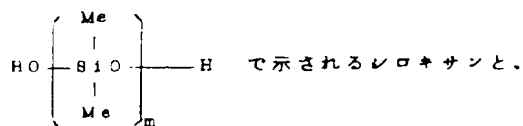
また、第2の方法としては、例えば分子鎖末端
端が水素原子、水酸基、置換もしくは非置換のア
ミノ基あるいは塩素原子等のハロゲン原子等の付
加または縮合反応に関与する官能基で封鎖された
シオルガノポリシロキサンと多官能性ポリシロキ
サンとを反応させる方法をあげることができる

(なお、この方法は特公昭52-39701号あ
るいは同53-979号公報等の開示されている)。

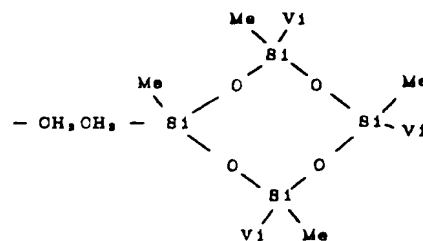


(p: 正の整数)。

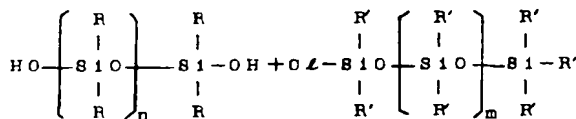
更に第3の方法としては、例えば式



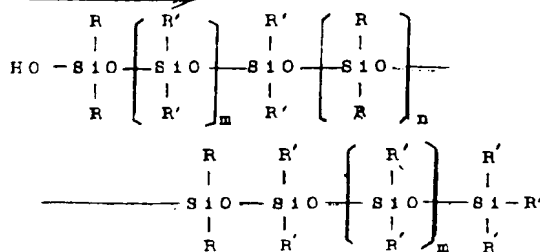
ビニルトリクロロレタン、フェニルトリクロロレ
タン、ビニルトリメトキシレタン等のレタンある



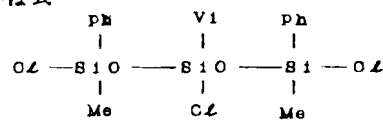
(Me: メチル基、V1: ビニル基、以下同様)。



トリエチルアミン



いは式



(Ph: フェニル基、以下同様)

で示されるシロキサンとを共加水分解する方法を
あげることができる。

この方法によつて得られるブロック共重合体は、
その共重合体中にレシオン型ブロックを含有するこ
とからこのものを使用した場合には離型性にやや
劣る傾向がみられる。

この共重合体においては、官能基の数が多量に
なるに従つて架橋が速く、かつ完全に行われるが、
従来のポリマーではこれによつて剥離性が低下す
るという欠点がみられるのに対し、本発明におけ
るブロック共重合体はそのような欠点をもたす
ことが全くない。

本発明において、必要に応じて使用される成分

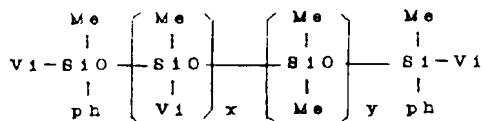
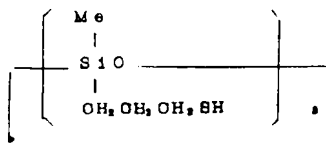
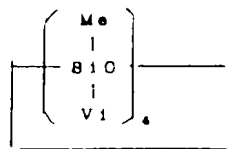
の内で最も代表的な成分は、分子中に脂肪族不飽和結合含有有機基およびメルカプト基置換有機基から選択される官能基を少なくとも2個有する有機化合物であつて、このものは架橋剤としての作用をなすものである。

この有機化合物については、上記した共重合体の種類（特に官能基の種類）により必ずしも使用が必須とされるものではない。

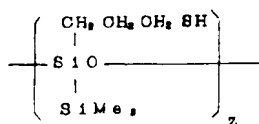
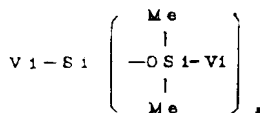
即ち、前記共重合体が脂肪族不飽和結合含有有機基とメルカプト基置換有機基とを併せ有する場合には使用することが必須とされないが、該共重合体が脂肪族不飽和結合含有有機基のみを含有する場合にはこの有機化合物としてメルカプト基置換有機基を、該共重合体がメルカプト基置換有機基を含有する場合には脂肪族不飽和結合含有有機基を含有するものを使用することが必須である。もちろんこのものは分子中に官能基を2個以上含有することが必要であるが、必ずしも1種類に

限定されるものではない。なお、本発明においては上記共重合体との相容性にすぐれるものが好適とされる。

以下に、この成分の具体例をあげる。



(x, y: 整数、但し $x+y \leq 10$)



(z: 3~6)

2-エチルヘキシルアクリレート重合体。

1, 6-ヘキサシジオールジアクリレート。

この有機化合物については、上記した具体例に示すように高密度に官能基を含有する、比較的低分子量のものが好適とされる。

この有機化合物の前記共重合体に対する使用量は特に制限はないが、共重合体中の官能基1個に対し0.5~3個程度の官能基を与えるよう

な量とすることが好ましい。

なお、本発明においては、硬化させる際の照射時間を短縮する目的で増感剤を添加配合することが好ましく、この増感剤としては、例えばアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル等の芳香族ケトン類、アソビスインブチロニトリル等のアゾ化合物類等があげられる。

また、コーティング剤調製後の安定化（ゲル化防止）のためにはピロカチコール、ヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）等の酸化防止剤を添加することが有効であり、これによればポットライフを8時間あるいは24時間以上延長することができる。

さらにその他各種フィラーやブロッッキング防止剤、滑剤、例えばカーボンブラック、レオナシラン、シロキサン類等の被着体との接着向上

利、有機過酸化物等の硬化促進剤等を添加配合することは何ら支えない。

本発明のコーティング剤は、剝離紙用、ペイント添加剤用、コイルコーティング用、繊維製品処理用、被水コーティング用、インク用等に広く応用可能である。

また、被着体としては、紙、木材、アルミニウム、鉄、スチール等の金属、セラミックス、ガラス、コンクリート、ゴム、プラスチック等をあげることができる。本発明のコーティング剤は従来の加熱硬化型のものでは適応が困難とされていたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のフィルム、シート類はもちろんのこと、ナイロン、ポリエステル、各種合成ゴムへの適応も可能である。

該コーティング剤はローラー、スプレー、ブラッシングコーティング、ディッピング等の手段で被着体に塗布することができ、特に紙、

フィルム、シート等へは従来の如くトレーリングブレードコーター、エアナイフ、キスロール、グラビアロール等を採用して均一に塗布することができる。

なお、本発明のコーティング剤は必要に応じて溶媒で稀釈し、塗布液の粘度や濃度を制御し使用に供してもよい。

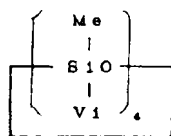
本発明に係るコーティング剤を硬化させる際の放射エネルギーとしては紫外線、X線、 γ 線、電子線等を用いることができるが、実用的には安全でかつ設備、エネルギーコストの低い紫外線による方法が最適とされる。

つぎに、本発明の実施例をあげる。

実施例 1

シフエニルシロキサン単位10 mol %、残りがジメチルシロキサン単位からなる分子鎖両末端がジメチルハイドロジェン-シロキシル基で封鎖された粘度8008 (25℃)のオイル13.6g

(0.05 mol)と、



を有するビニルメチルシクロシロキサン17.2g (0.5 mol) および白金触媒 (Pt量0.5 wt%) 0.3gを1Lのフラスコに混合し、90~100℃×6 Hr 加熱を行つた。反応後はIRスペクトルでSi-H基の吸収 2160 cm^{-1} のピークが消失したのを確認し、減圧ストリップ (150℃/3 mm Hg) を行い、14.6gの反応生成物が得られた (収率95%、粘度32008、(25℃)、屈折率 $n_D^{20} = 1.4550$)

上記のオイル100部に、酸化防止剤 (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) 0.05部とベンゾフェノン4部およびメルカプトプロピル-メチルシロキサン (粘度5008・25℃) 30部を加えて均一に攪拌を行い、シリコーン

ン処理液を調整し、下記の条件で硬化皮膜を作製した (なお、Vi基とSH基の比率は1:0.6である)。

シリコーン処理液をポリエチレンラミネート紙に、塗布量が1.0g/cm²になるようにオフセット印刷式コーターで塗布し、80W/cmの高圧水銀灯を用いて8cmの距離から0.6秒間紫外線を照射したところ、ラブオフのない優れた非粘着性の硬化皮膜が得られた。このようにして得られたラミネート紙の粘着剤に対する剝離力を転写法により300mm/分の剝離速度で調べたところ、ゴム系粘着剤に対して80g/inch、残留粘着力も95%であり、またシリコーンの移行性もみられず、現在市販されている溶剤型および無溶剤型のものに比較して、全く退色のない優れた特性を示した。 (シリコーンの移行性試験)

70℃×16hrs×20g/cm²の条件下においてシリコーン硬化面に、ポリエチレンフィルム

(1.25 μ厚)を圧着させ、16 Hr 後ポリエチレンフィルム面へのシリコンの移行を、マジックインクをもつて確認した(即ちマジックインクのはじきが認められる場合は、シリコンの移行が存在する)。

比較例 1

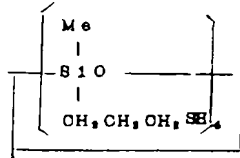
ジフェニルシロキサン単位10 mol %、ジメチルシロキサン単位90 mol %からなり、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度193 OS (25℃)のシリコンオイルを用い、これに上記の実施例1で使用した架橋剤、酸化防止剤、および増感剤を同量添加し、同様に硬化させようとしたところ、硬化が不充分であり、シリコンの移行性がみられ、表面の粘着感が感ぜられた。

比較例 2

シリコンオイルとしてジフェニルシロキサン

254 OS (25℃)のオイル199.0 g

(0.05 mol)と、



で示されるメルカプトプロピルジメチルシクロシロキサン166.4 g (0.2 mol)およびアエロセン0.07 gを1 Lのフラスコに入れ混合し、常温で2 Hrs撹拌を行った。反応終了の確認は、IRスペクトルにより $\approx 81-91$ の吸収 1600 cm^{-1} のピーク消失で行った。反応後、減圧ストリップにより過剰のメルカプトプロピル基含有シロキサンを除去したところ、254 gの反応生成物が得られた。[収率90%、粘度620 OS(25℃)屈折率 $n_D^{20} = 1.4430$]

上記オイル100部に酸化防止剤としてハイドロキノン0.05部とベンゾインイソブチルエーテ

単位10 mol %、ジメチルシロキサン単位90 mol %からなり分子鎖両末端がトリビニルシロキシ基で封鎖された粘度203 OS (25℃)のオイルを用いた場合も、上記比較例1と同じ結果であつた。

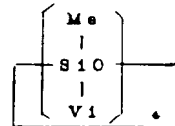
比較例 3

ジフェニルシロキサン単位10 mol %、ビニルメチルシロキサン単位10 mol %、ジメチルシロキサン単位80 mol %からなり、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された粘度200 OS (25℃)のオイルを用いたところ、十分に硬化したが、シリコンの移行性(70℃×16 Hr ×20 g/cm²の圧着後)が認められた。

実施例 2

ジフェニルシロキサン単位4 mol %、ジメチルシロキサン単位96 mol %からなり分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された粘度

ル4部および

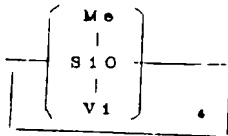


で示されるビニルメチルシクロシロキサンを40部加えて、均一に撹拌を行った。このシリコン処理液を用い実施例1と同様に塗布膜を作成して、紫外線ランプにより、0.6秒間照射したところ、ラブオフのない優れた非粘着性で、すべり性の優れた硬化皮膜が得られた。このように、表面処理をして得られたラミネート紙の粘着剤に対する剥離力を転写法により300 mm/分の剥離速度で調べたところ、ゴム系粘着剤に対して42 g/inchであり、残留粘着力は98 %であつた。しかもシリコンの移行性は全く認められなかつた。

比較例 4

ジフェニルシロキサン単位4 mol %、メルカプ

トプロビルメチルシロキサン単位 10 mol 多、ジメチルシロキサン単位 86 mol 多からなり、分子始向末端がメルカプトプロビルジメチルシロキサン基で封鎖された粘度 510 cS (25℃) のオイル 100 部にハイドロキノン 0.05 部とベンゾイソプロパルエーテル 4 部および



で示されるビニルメチルクロシロキサンを 40 部加えて、均一に攪拌を行った。このシリコン処理液を用い硬化試験を行ったが、シリコンの移行性が認められ、残留接着率は 90 多であつた。

実施例 3



30 多酢酸エチル溶液を、上記で得た混合物

(3a) 100 部に 10 部添加混合した。

…………… (3b)

(3a)、(3b) 両液を別々に実施例 1 と同様の条件でポリエチレンラミネート紙に塗布 (1g/m²)、硬化させた。ゴム系粘着剤に対する剥離力、残留接着率は下記のとおりであつた。

	3 a	3 b
剥離力 (20g/cm 70℃×24Hr)	120g/inch	60g/inch
残留接着率(%)	98	93
PETfilmへの移行 (70℃×16Hr×20g/cm)	なし	なし

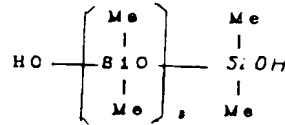
このように、現在市販の剥離紙に比較して、優れた特性を示した。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井垣士 山本亮



41.64g (1.1 mol) と



157g (1/2 mol) をトリエチルアミンの存在下で室温で反応させた。トリエチルアミン塩酸塩を除去後、150℃/5mmHg でストリップして未反応シロキサンを溜去した。

得られたオイル 50 部に、実施例 1 で使用したメルカプトプロビルメチルシロキサン 50 部、酸化防止剤 0.05 部、ベンゾフェノン 3 部を加えて混合した。…………… (3a)

つぎに、ジフェニルシロキサン単位 10 mol 多、メチルビニルシロキサン単位 0.3 mol 多、メチルシロキサン単位 89.66 mol 多、ビニルジメチルシロキサン単位 0.04 mol 多からなり平均官能度が 5000 のメチル・ビニル・フェニル生ゴムの